

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11080596 A**

(43) Date of publication of application: **26.03.99**

(51) Int. Cl. **C09D 5/00**
B05D 1/32
B41M 1/12
C09D201/00

(21) Application number: **09239480**

(22) Date of filing: **04.09.97**

(71) Applicant: **CENTRAL GLASS CO LTD**

(72) Inventor: **TANAKA KATSUTO**
ARAI HIROAKI

**(54) MASKING AGENT AND FORMATION OF
PATTERNED FILM**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a masking agent, used when forming a functional thin film and useful for forming a patterned film of a prescribed shape on a substrate by compounding an inorganic fine powder with a cellulosic resin for thickening and an organic solvent in a specific proportion.

SOLUTION: This masking agent is used for forming a patterned film of a prescribed shape on a substrate and obtained by compounding (A) an inorganic fine powder which is any one or more of fine powdery silica, barium silicate and cerium oxide with (B) a cellulosic resin composed of a nitrocellulose for thickening or the like and (C) an organic solvent which is any one or more of ethyl carbitol, butyl carbitol and 3-methoxybutyl acetate at 0.15-2.30 weight ratio of the components A/B. The amounts of the compounded components is 5-50 wt.% solute concentration of the total components A and B.

The resultant composition is useful for forming a functional thin film such as a wavelength selective film, e.g. an ultraviolet ray shielding film, an infrared ray shielding film or a visible ray reflection film, an electromagnetic wave shielding film, a decorative film or the like on a substrate such as glass or ceramics.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 1 1 - 8 0 5 9 6

(43)公開日 平成 1 1 年 (1 9 9 9) 3 月 2 6 日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C09D 5/00			C09D 5/00	
B05D 1/32			B05D 1/32	A
B41M 1/12			B41M 1/12	
C09D201/00			C09D201/00	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平 9 - 2 3 9 4 8 0

(22)出願日 平成 9 年 (1 9 9 7) 9 月 4 日

(71)出願人 0 0 0 0 0 2 2 0 0

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地

(72)発明者 田中 勝人

三重県松阪市大町 1 5 1 0 セントラル

硝子株式会社硝子研究所内

(72)発明者 荒井 宏明

三重県松阪市大町 1 5 1 0 セントラル

硝子株式会社硝子研究所内

(74)代理人 弁理士 西 義之

(54)【発明の名称】 マスキング剤及びパターン膜の形成法

(57)【要約】

【課題】長時間の作業においてもマスキング剤が乾燥し印刷性を損ねる事がなく、基体上にスクリーン印刷等の簡便な方法で、精密で複雑なパターンでも境界輪郭部の鮮明な所望のパターン膜を形成することが可能である。

【解決手段】無機質微粉、増粘用のセルロース系樹脂及び有機溶剤からなり、(無機質微粉) / (セルロース系樹脂)の重量比が 0. 1 5 から 2. 3 0 で、且つ無機質微粉及びセルロース系樹脂を合わせた溶質濃度が 5 から 5 0 重量%であるマスキング剤。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】基体上に所定形状のパターン膜を形成するために用いるマスキング剤であって、無機質微粉、増粘用のセルロース系樹脂および有機溶剤からなり、（無機質微粉）／（セルロース系樹脂）の重量比率が 0.15～2.30 で、かつ無機質微粉及びセルロース系樹脂を合わせた溶質濃度が 5～50 重量％であることを特徴とするマスキング剤。

【請求項 2】無機質微粉が、微粉シリカ、硫酸バリウム、酸化セリウム of のいずれか 1 種類以上である請求項 1 記載のマスキング剤。

【請求項 3】セルロース系樹脂が、ニトロセルロースであって、重合度が J I S K 6 7 0 3 に指定する H 7、H 2 0、H 6 0、H 8 0、H 1 2 0 のうちのいずれか 1 種類以上である請求項 1 記載のマスキング剤。

【請求項 4】有機溶剤が、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、酢酸 3-メトキシブチルのうちのいずれか 1 種類以上である請求項 1 記載のマスキング剤。

【請求項 5】マスキング剤の粘度が、7～300 P（ポアズ）である請求項 1 記載のマスキング剤。

【請求項 6】基体上に所定形状のパターン膜を形成する方法において、該所定形状のパターン以外の部分に請求項 1 よりなるマスキング剤を用いて成膜し、マスキング層を形成し、50～250℃で乾燥した後、該基体全面に金属有機化合物、金属無機化合物またはこれらの混合物に溶媒を加えた溶液を用いて機能性膜を成膜し、200℃以上の温度で焼成後、該マスキング層の部分をその上部の機能性膜ごと除去することを特徴とするパターン膜の形成法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガラスあるいはセラミックスなどの基体上に紫外線遮蔽膜、赤外線遮断膜、可視光反射膜、可視光低反射膜などの波長選択膜、電磁波遮蔽膜、装飾膜、あるいはそれらの複合膜などの機能性薄膜を形成する際に用いるマスキング剤及びそのパターン膜形成法に関する。

【0002】

【従来技術】従来、予め基体上に水溶性マスキング剤を塗布してマスキング層を形成し、次いで該マスキング層を含む基体表面全体を非水溶性の塗料により被覆し、その後水洗してマスキング層およびマスキング層上の塗膜を除去するパターン膜の形成法が、例えば特開平 7-331180 号及び特開平 3-56170 号等で知られている。また、非水溶性のものとしては、例えばポリウレタン樹脂を必須成分とする有機溶剤溶液をマスキング剤として用いるものが特開昭 62-213879 号等で知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記従来の水溶性マ

2

スキング剤を塗布する方法は、マスキング剤の溶媒として水を使用しているため、比較的簡易なパターンニングには非常に好適に用いることが出来るものの、精密で複雑なパターンをマスキング剤を長時間直接外気に触れさせながら連続して形成するような場合には、マスキング剤が乾燥し易く、印刷作業性が損なわれ、またマスキング剤のスクリーン流動性が低いため、印刷性にも欠けるといふ欠点があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、従来のかかる課題に鑑みてなしたものであって、長時間の作業においてもマスキング剤が乾燥し印刷性を損ねることがないように、マスキング剤に被膜の主形成材である無機質微粉を、この無機質微粉と相溶性のない高沸点の有機溶剤中に分散し、さらにマスキング剤に印刷時に好適な粘性を与えて印刷性を高めるために、前記有機溶剤と反応せずかつ焼成時に燃焼して飛散し易いニトロセルロースなどのセルロース系樹脂を混合することによって前述の問題を解決することが出来ることを見出した。

【0005】本発明は、基体上に所定形状のパターン膜を形成するために用いるマスキング剤であって、無機質微粉、増粘用のセルロース系樹脂および有機溶剤からなり、（無機質微粉）／（セルロース系樹脂）の重量比率が 0.15～2.30 で、かつ無機質微粉及びセルロース系樹脂を合わせた溶質濃度が 5～50 重量％であるマスキング剤であって、マスキング層を例えば、スクリーン印刷などの孔版印刷、フレキソ印刷あるいはスタンピング法などで形成する際に、長時間の作業においてもマスキング剤が乾燥して印刷性を阻害することがなく、かつ印刷性に好適な流動性をも兼ね備えるものである。

【0006】なお、無機質微粉は、微粉シリカ、硫酸バリウム、酸化セリウムのいずれか 1 種類以上を用いることが好ましい。さらに、セルロース系樹脂は、ニトロセルロースであって重合度が J I S K 6 7 0 3 に指定する H 7、H 2 0、H 6 0、H 8 0、H 1 2 0 のうちのいずれか 1 種類以上のものを用いることが適する。

【0007】さらに、有機溶剤は、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、酢酸 3-メトキシブチルのうちのいずれか 1 種類以上のものを用いることが好ましい。なお、スクリーン印刷するマスキング剤の粘度は、7～300 P であることが好ましい。

【0008】また、本発明は、基体上に所定形状のパターン膜を形成する方法において、該所定形状のパターン以外の部分に請求項 1 よりなるマスキング剤を用いて成膜し、マスキング層を形成し、50～250℃で乾燥した後、該基体全面に金属有機化合物、金属無機化合物またはこれらの混合物に溶媒を加えた溶液を用いて機能性膜を成膜し、200℃以上の温度で焼成後、該マスキング層の部分をその上部の機能性膜ごと除去するパターン膜の形成法に関する。

50

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】本発明で用いる基体は、ガラス、セラミックス、金属等であり、その組成、形状、大きさ、色調等を限定するものではない。、無機質微粉は、有機溶媒に溶解せず、かつマスキング膜を除去する際に分解した残さが機能性膜に触れて傷などがつかないように微細な柔らかい粒子を用いるのが望ましく、このような条件を有するものであれば何でも良いが、例えば微粉シリカ、硫酸バリウム、酸化セリウムなどが好適なものとして挙げられる。好ましい平均粒径は、0.1～1.5 μm である。

【 0 0 1 0 】増粘剤は、セルロース系樹脂が用いられ、特にニトロセルロースが好ましい。ニトロセルロースを用いた場合、金属有機化合物、金属無機化合物またはこれらの混合物を含む溶液を用いて機能性膜を成膜する際に、希釈溶媒として、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールその他比較的低級のアアルコールもしくはメトキシプロパノール、エトキシエタノールあるいはエチルセロソルブなどのアルコール誘導体が一般に用いられるが、これらのアルコール系有機溶剤を主成分とする塗布液中にマスキング層を形成した基体を浸漬した場合にも、マスキング膜が容易に溶けださないためである。

【 0 0 1 1 】なお、ニトロセルロースを用いる場合には、特に重合度 H 7、H 2 0、H 6 0、H 8 0、H 1 2 0 のいずれか 1 種類以上のものを用いることが好ましい。これらの種類のニトロセルロースを用いた場合には、印刷時にスキージなどがマスキング剤（印刷用インキ）に与えるせん断応力に対応してインキの粘度が低下し、いわゆるせん断減粘性が大きくなり、該ニトロセルロースを 1 0 重量部以上と多く添加して調製したマスキング剤の粘度が 2 0 0 P 以上のインキであっても、印刷時にはせん断減粘性によってみかけ粘度が 1 ～ 1 0 P 程度まで下がるようになり、このためマスキング剤の粘度が 3 0 0 P までは印刷性が損なわれることなく好適に用いられるためである。この場合、ニトロセルロースの重合度が、H 7 未満である H 2、H 1、H 1 / 2、H 1 / 4、H 1 / 8、H 1 / 1 6 などを用いるとこのせん断減粘性が小さく、また粘度を高くするためには添加量を多くする必要があり、そうすることによって印刷性が大きく損なわれることになる。

【 0 0 1 2 】さらに、マスキング剤用有機溶剤は、ニトロセルロースを容易に溶解し、かつ高沸点で室温で乾燥し難い、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、酢酸 3 - メトキシブチルのうちのいずれか 1 種類以上のものが好ましい。

【 0 0 1 3 】マスキング剤においては、（無機質微粉）／（セルロース系樹脂）の重量比率が 0.15 ～ 2.30 であることが望ましい。0.15 以下では機能性膜を形成した後に 2 0 0 ℃以上の温度で乾燥すると、マスキ

ング剤が基板に強固に焼き付いて水洗払拭を行ってもマスキング膜が剥離しにくく作業性が悪くなる傾向にあり、特に 3 0 0 ～ 5 0 0 ℃の高温ではこの傾向が顕著になる。一方 2.30 以上では、セルロース系樹脂と無機質微粉とが均一に混合し難くなり、マスキング膜が形成できても、塗布液中に浸漬した際に液中に粉状に離脱してしまう傾向にある。

【 0 0 1 4 】さらに、マスキング剤中の無機質微粉とセルロース系樹脂を合わせた溶質濃度は 5 ～ 5 0 重量部であることが望ましい。5 重量部以下では調製したマスキング剤の粘度が低くなり過ぎて成膜性、印刷性が悪くなり、またマスキング剤の厚さが薄くなり過ぎてマスキング機能が低下することになる。一方、5 0 重量部以上では逆に粘度が高過ぎて、マスキング剤調製時に混合のための攪拌などの作業性が悪くなるばかりでなく、調製したマスキング剤の成膜性、印刷性も著しく劣るものである。

【 0 0 1 5 】また、機能性膜を形成する溶液としては、金属有機化合物、金属無機化合物もしくはこれらの混合物を含む溶液を用いることができるが、金属有機化合物の金属としては、格別特定するものではないが、Ti、Si、Al、Zr またはこれらの複合金属等を選択するのが好ましく、具体的なものとしては、たとえばチタニテトライソプロポキシド、テトラエトキシシラン、アルミニウムイソプロポキシド、ジルコニウムテトラノールマルブトキシドである。金属無機化合物としては、硝酸コバルト、硝酸マンガン、硝酸鉄、硝酸銅、硝酸クロム、四塩化チタン、オキシ塩化アルミニウム等を用いることが出来る。また、これら溶液中にヒュームドシリカ、マンガナー鉄ー銅系複合酸化物、銅ークロムーマンガン系複合酸化物、コロイダルシリカ等の酸化物微粉を添加し分散することも出来る。該微粉粒子の粒度としては、粒径 0.01 ～ 0.2 μm 程度が好ましい。これらの金属酸化物の微粒子のうちヒュームドシリカ、コロイダルシリカを除く他の金属酸化物は、着色剤として主に用いられる。また、溶媒としては、エタノール、イソプロパノール、n - ブタノール等を用いることが出来る。

【 0 0 1 6 】さらに、マスキング膜を除去する場合には、流水によりマスキング剤を除去することが好ましい。基体上にマスキング層あるいは機能性膜を形成する方法は、公知の塗布手段、例えば刷毛塗り法、ロールコート法、スクリーン印刷法、スピンコート法、浸漬法、等で行うことが出来る。

【 0 0 1 7 】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。ただし本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【 0 0 1 8 】

【実施例】まず、マスキング剤の原料として以下のものを使用した。

10

20

30

40

50

- 1) 無機質微粉 : 堺 化 学 (株)製 沈降性硫酸バリウム
日本アエロジル(株)製 微粉シリカ「アエロジル」
三井金属鉱業 (株)製 酸化セリウム「ミレークA」
2) 増 粘 剤 : ダイセル化学 (株)製 ニトロセルロース「FQRSー

7」

- 3) 溶 媒 : キシダ化学 (株)製 エチルカルビトール
東京化成工業 (株)製 酢酸3-メトキシブチル

これらを表1に示すように混合・攪拌して、マスキング剤を調合した。

【0019】次に、マスキング剤を#180メッシュのテトロンスクリーンでショアー硬度HS70のスキージを用い、グリーン色板ガラス基板上に所定形状にスクリーン印刷しマスキング層を形成し、引き続いてパネルヒーターで、約1分間加熱しマスキング剤を乾燥させた。

なお、比較的小面積のパターン形成のため、低コストの局部加熱を採用したので熱割れ等が起こらないように約100℃で乾燥させた。

【0020】次に、チタニウムイソプロポキシドにイソプロパノールとn-ブタノールを加えて十分攪拌し、アルコキシド溶液を調整した。この溶液中に、前記マスキング層を形成した板ガラス基板を浸漬した後、6mm/secの一定速度で静かに引き上げ、450℃に保持した電気炉で6分間焼成し、板ガラス基板上にTiO₂層よりなる機能性膜を形成させた。

【0021】マスキング層及びTiO₂膜が成膜された

ガラス基板を、ネル布で水洗・払拭して、以下の項目について評価した。

【乾燥・硬化性】○＝強固結着している。×＝結着が弱い。

【マスキング剤の遮蔽性】○＝良好に遮蔽している。×＝成膜溶液が浸入し遮蔽性に劣る。

【マスキング剤の除去性】○＝軽い払拭で除去可能。×＝かなりの強い払拭が必要で必要な膜に傷が付く。

【パターンの鮮明性】○＝輪郭部のパターンが鮮明。×＝周辺部が渗む。

【0022】表1から明らかなように、本発明にかかる実施例の範囲において良好な結果が得られた。一方、比較例においては複数の項目において性能が劣り、マスキング剤としては使用しにくい傾向を示した。

【0023】

【表1】

試料(wt%)	実施例			比較例		
	1	2	3	4	5	6
無機質微粉 (硫酸バリウム 微粉シリカ 酸化セリウム)	25	3	15	2		3
増粘剤(ニトロセルロース)	15	15	15	2	15	1
溶媒(酢酸3-メトキシブチル)	60	82	70	96	85	5
無機質微粉/増粘剤比	1.67	0.20	1.00	1.00	0.00	2.33
総溶質濃度(wt%)	40	18	30	4	15	50
粘度(P)	80	150	70	5	50	10
マスキング剤厚み(μm)	2.0	1.8	2.2	0.2	1.2	2.3
乾燥・硬化性	○	○	○	×	○	×
マスキング剤の遮蔽性	○	○	○	×	○	○
マスキング剤の除去性	○	○	○	○	×	○
パターンの鮮明性	○	○	○	○	○	×

【0024】

【発明の効果】本発明は、長時間の作業においてもマスキング剤が乾燥し印刷性を損ねることがなく、基体上に

スクリーン印刷などの簡便な方法で、マスキング剤を塗布した場合に、境界輪郭部の鮮明な所望のパターン膜を形成することが可能であり、紫外線遮蔽膜、赤外線遮断

膜などの波長選択膜、電磁遮蔽膜、彩色装飾膜、それらの多岐にわたる複合機能性膜を得るためのマスキング剤

として好適である。